

22.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO 19 APR 2005

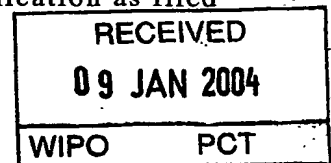
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 7 2 0 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 2 9 7 2 0 9]

出 願 人 三 菱 樹 脂 株 式 会 社
Applicant(s):

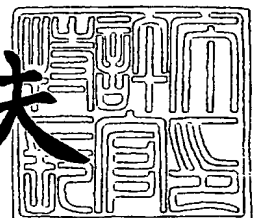


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 150601
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
 【氏名】 田中 一也
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
 【氏名】 大橋 暁弘
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市真土 2 4 8 0 番地 三菱樹脂株式会社平塚工場内
 【氏名】 加藤 幸男
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
 【氏名】 高木 潤
【特許出願人】
 【識別番号】 000006172
 【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100072084
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 竹内 三郎
 【電話番号】 03-3506-8001
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110962
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市澤 道夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033215
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0107787

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物と、珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物とを含有する射出成形体の変色防止方法であって、前記樹脂組成物及び前記珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物の合計量 100 質量部に対して、屈折率が 2.0 以上である光反射粒子を 0.1～5 質量部配合することを特徴とする射出成形体の変色防止方法。

【請求項 2】

乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物と、珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物とを含有する射出成形体において、前記樹脂組成物及び珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物の合計量 100 質量部に対して、屈折率が 2.0 以上である光反射粒子を 0.1～5 質量部配合してなる構成を備えた射出成形体。

【請求項 3】

光反射粒子が、酸化チタンであることを特徴とする請求項 2 に記載の射出成形体。

【請求項 4】

珪酸化合物が、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウムのいずれか或いはこれらのうちの二種類以上の組合せからなるものであることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の射出成形体。

【請求項 5】

乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物中に、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、芳香族脂肪族ポリエステル、芳香族脂肪族ポリエーテルのいずれか或いはこれらの両方を含有することを特徴とする請求項 2～4 のいずれかに記載の射出成形体。

【請求項 6】

射出成形体中に着色剤を含有することを特徴とする請求項 2～5 のいずれかに記載の射出成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】射出成形体の変色防止方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳酸系樹脂を主成分として含有する射出成形体に関し、詳しくは乳酸系樹脂及び珪酸化合物を含有する射出成形体の変色を防止する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチックは今や生活と産業のあらゆる分野に浸透しており、全世界の年間生産量は約1億トンにも達している。しかし、その大半が使用後廃棄され、これが地球環境を乱す原因の一つとして認識されている。そのため、枯渇性資源の有効活用が近年重要視され、再生可能資源の利用が重要な課題となっている。

【0003】

現在、その解決策として注目されている手段の一つが、植物原料（生分解性）プラスチックの利用である。植物原料プラスチックは、非枯渇資源を利用し、プラスチック製造時における枯渇性資源の節約を図ることができるだけでなく、優れたリサイクル性を備えている点でも注目に値する材料である。その中でも特に、乳酸系樹脂は、澱粉の発酵により得られる乳酸を原料とし、化学工学的に量産可能であり、しかも透明性・剛性・耐熱性等が優れていることから、ポリスチレンやポリエチレンテレフタレートの代替材料としてフィルム包装材や射出成形分野において注目されている植物原料プラスチックである。

【0004】

ところが、乳酸系樹脂を射出成形体に用いる場合、成形体の反りや収縮防止等を抑制し寸歩安定性を高める必要があるため、乳酸系樹脂に珪酸化合物等を配合することが行われるが、珪酸化合物を配合すると射出成形体中の乳酸系樹脂が変色し易くなるという課題を抱えていた。

【0005】

従来、乳酸系樹脂の変色を改良する手段として、例えば特許文献1（特開平6-184417号公報）などには、紫外線吸収剤や光安定剤を配合する方法が開示されているが、この方法では、耐候性改良効果は見られるものの、珪酸化合物が配合されると、太陽光の長期暴露下においては成形体表面に変色を生じるようになってしまう。

【特許文献1】特開平6-184417号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで本発明は、乳酸系樹脂及び珪酸化合物を含有する射出成形体において、太陽光の長期暴露下においても成形体表面の変色を生じない射出成形体を提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、このような現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、効果の高い本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物と、珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物とを含有する射出成形体において、前記樹脂組成物及び珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物の合計量100質量部に対して、屈折率が2.0以上である光反射粒子を0.1～5質量部配合することを特徴とする射出成形体の変色防止方法、並びに、そのようにして得られる射出成形体を提案する。

【0008】

本発明によれば、乳酸系樹脂に珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物を配合してなる射出成形体であっても、太陽光の長期暴露下において成形体表面に変色を生じることがない。なぜこのように射出成形体の変色を防止できるのか理由を完全に解明できた

訳ではないが、おそらく次のような理由に因るものと考えられる。すなわち、乳酸系樹脂は、光透過性に優れ、太陽光に暴露されても太陽光が成形体中を透過するため、長期間曝露されても太陽光と乳酸系樹脂との接触時間が極めて短く、そのために変色し難いものと考えられる。このような乳酸系樹脂に珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物（屈折率1.5～1.8程度）が配合されると、成形体内で太陽光が散乱して乳酸系樹脂と太陽光の接触時間が長くなり、その結果乳酸系樹脂が太陽光を吸収して変色を生じるようになる。これに対し、屈折率が2.0以上である光反射粒子を配合すると、少なくとも乳酸系樹脂が吸収する波長の光を前記光反射粒子が反射し、成形体の表面付近で太陽光を反射して成形体内に透過する光の量を少なくなるため、乳酸系樹脂の変色を防止できるものと考えられる。

【0009】

なお、本発明において、「乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物」とは、乳酸系樹脂を樹脂組成物中に50～100重量%、中でも70～100重量%含有する樹脂組成物の意である。

また、「珪酸化合物を主成分とする鉱物」とは、珪酸化合物を鉱物中に50～100重量%、中でも70～100重量%含有する鉱物の意である。

また、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物と、珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物と、所定量の光反射粒子とを含有するという構成は、射出成形体の少なくとも表層部分、具体的には表面から500 μ m～1mmの部分に備えていればよい。すなわち、本発明を利用した射出成形体であるか否かは、射出成形体のこの表層部分の組成を調べることにより調べることができる。

本発明における数値範囲の上限値及び下限値は、本発明が特定する数値範囲から僅かに外れる場合であっても、当該数値範囲内と同様の作用効果を備えている限り本発明の範囲に含まる意を包含するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明の範囲が以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

【0011】

本発明の射出成形体は、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物と、珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物と、屈折率が2.0以上である光反射粒子とを含有する構成を、少なくとも射出成形体の表層部分、具体的には表面から500 μ m～1mmの部分に備えていることを特徴とする。もちろん、表層部分だけでなく、射出成形体全体がそのような構成から成るものであってもよい。

以下、詳細に説明する。

【0012】

（樹脂組成物）

本発明の射出成形体の構成成分である樹脂組成物は、乳酸系樹脂を主成分とするものであり、必要に応じて、生分解性を備えたその他の樹脂成分を配合（ポリマーブレンド）したものである。以下、詳細に説明する。

【0013】

〔乳酸系樹脂〕

本発明に用いられる乳酸系樹脂は、構造単位がL-乳酸であるポリ（L-乳酸）、構造単位がD-乳酸であるポリ（D-乳酸）、或いは、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸であるポリ（DL-乳酸）、或いはこれらの二種類以上の組合せからなる混合体を用いることができる。この時、乳酸系樹脂のDL構成比は、L体：D体＝100：0～90：10であるか、若しくはL体：D体＝0：100～10：90であるのが好ましく、より好ましくはL体：D体＝99.5：0.5～94：6であるか、若しくはL体：D体＝0.5：99.5～6：94である。かかる範囲内であれば、部品の耐熱性が得られ易く、広範囲の用途に用いることができる。

【0014】

また、本発明に用いられる乳酸系樹脂は、上記いずれかの乳酸と、 α -ヒドロキシカルボン酸や脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸との共重合体であってもよい。

この際、乳酸系樹脂に共重合される「 α -ヒドロキシカルボン酸」としては、乳酸の光学異性体（L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸）、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシn-酪酸、2-ヒドロキシ3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類が挙げられ、乳酸系樹脂に共重合される「脂肪族ジオール」としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、「脂肪族ジカルボン酸」としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

【0015】

乳酸系樹脂の重合法としては、縮重合法、開環重合法、その他の公知の重合法を採用することができる。例えば、縮重合法では、L-乳酸またはD-乳酸、或いはこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持った乳酸系樹脂を得ることができる。

また、開環重合法では、乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。この際、ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、或いはL-乳酸とD-乳酸とからなるDL-ラクチドを用いることができ、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性をもつ乳酸系樹脂を得ることができる。

【0016】

なお、本発明に用いられる乳酸系樹脂には、耐熱性を向上させるなどの必要に応じ、少量共重合成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールを加えてもよい。

さらにまた、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを加えてもよい。

【0017】

本発明に用いられる乳酸系樹脂の重量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。5万以上の分子量であれば好適な実用物性が期待でき、40万以下であれば、熔融粘度が高すぎて成形加工性が劣るという問題もない。

乳酸系樹脂の代表的なものとしては、三井化学製レイシアシリーズ、カーギル・ダウ製Nature Worksシリーズなどを挙げることができる。

【0018】

[乳酸系樹脂以外の樹脂成分]

本発明の射出成形体を形成する樹脂組成物には、上述のように、必要に応じて生分解性を備えた脂肪族ポリエステル、生分解性を備えた芳香族ポリエステル、或いは生分解性を備えた芳香族脂肪族ポリエステルを配合（ポリマーブレンド）することができる。

【0019】

[生分解性を備えた脂肪族ポリエステル]

乳酸系樹脂以外の生分解性を備えた脂肪族ポリエステルとしては、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル等を挙げることができる。

【0020】

上記「脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル」には、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、1,4-ブタンジオール及び1,4-シクロヘキサジメタノールのいずれか或いはこれらのうちの二種類以上の組合せからなる混合物と、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及

びドデカン二酸等のいずれか或いはこれらのうちの二種類以上の組合せからなる混合物とを縮合重合して得られる脂肪族ポリエステルを用いることができる。必要に応じてイソシアネート化合物等でジャンプアップさせて得られるポリマーを用いることもできる。

この脂肪族ポリエステルの重量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。

具体的な例としては、昭和高分子社製ビオノーレシリーズ、イレケミカル社製Enpoleなどを挙げることができる。

【0021】

上記「環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル」には、環状モノマーであるε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトン等のいずれか或いはこれらのうちの二種類以上の組合せからなる成分を重合したものをを用いることができる。

この脂肪族ポリエステルの重量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。

具体的な例としては、ダイセル化学工業社製セルグリーンシリーズが挙げることができる。

【0022】

上記「合成系脂肪族ポリエステル」には、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体等を用いることができる。

この脂肪族ポリエステルの重量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。

【0023】

【生分解性を備えた芳香族ポリエステル】

乳酸系樹脂以外の生分解性を備えた芳香族ポリエステルとしては、例えば、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分及び脂肪族ジオール成分からなる生分解性を有する芳香族脂肪族ポリエステルの挙げることができる。

【0024】

この際、「芳香族ジカルボン酸成分」としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられ、「脂肪族ジオール」としては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。なお、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分或いは脂肪族ジオール成分は、それぞれ2種類以上を用いることもできる。

【0025】

本発明において、最も好適に用いられる芳香族ジカルボン酸成分はテレフタル酸であり、脂肪族ジカルボン酸成分はアジピン酸であり、脂肪族ジオール成分は1,4-ブタンジオールである。

【0026】

【生分解性を備えた芳香族脂肪族ポリエステル】

乳酸系樹脂以外の生分解性を備えた芳香族脂肪族ポリエステルとしては、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、および脂肪族ジオール成分からなる生分解性を有する芳香族脂肪族ポリエステルの挙げることができる。

芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えばコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられ、脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。なお、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、脂肪族ジオール成分は、それぞれ2種類以上を用いることもできる。

以上の中でも最も好適に用いることができる芳香族ジカルボン酸成分はテレフタル酸であり、脂肪族ジカルボン酸成分はアジピン酸であり、脂肪族ジオール成分は1, 4-ブタンジオールである。

なお、脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールからなる脂肪族ポリエステルは生分解性を有することが知られているが、芳香族脂肪族ポリエステルにおいて生分解性を発現させるためには芳香環の合間に脂肪族鎖が存在することが必要である。そのため、本発明に用いられる生分解性を備えた芳香族脂肪族ポリエステルの芳香族ジカルボン酸成分は、50モル%以下にすることが好ましい。

乳酸系樹脂以外の生分解性を備えた芳香族脂肪族ポリエステルの代表的なものとして、ポリブチレンアジペートとテレフタレートとの共重合体(BASF社製エコフレックス)やテトラメチレンアジペートとテレフタレートとの共重合体(Easman Chemicals製Easter Bio)などが挙げることができる。

【0027】

なお、耐衝撃性の改良効果から、上記の脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、芳香族脂肪族ポリエステルのガラス転移温度(Tg)は0℃以下であるのが好ましい。

【0028】

(珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物)

珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物を配合することにより、射出成形体の寸法安定性を高めることができる。

本発明における「珪酸化合物」としては、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウムのいずれか或いはこれらのうちの二種類以上の組合せを挙げることができ、「珪酸化合物を主成分とする鉱物」としては、例えば珪酸カルシウムを主成分とするウォラストナイト、珪酸マグネシウムを主成分とするタルク、及び、珪酸アルミニウムを主成分とするマイカなどを挙げることができる。

ちなみに、これら「珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物」の光屈折率の範囲は1.5～1.8程度である。例えばウォラストナイトは1.63、タルクは1.56、マイカは1.56である。

「珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物」の含有量は、特に限定するものではないが、1質量%～30質量%の場合に本発明の効果をより得ることができる。

【0029】

(光反射粒子)

本発明に用いる「光反射粒子」は、屈折率が2.0以上、好ましくは2.3以上、更に好ましくは2.7以上の粒子である。屈折率が2.0以上であれば変色防止の役割を果たすことができ、その中でも屈折率が高いもの程、変色防止効果に優れている。例えば、珪酸化合物のほかにもカルボジイミドを含んでいる場合には更に黄変し易くなるが、その場合であっても屈折率2.7以上の粒子を本発明が特定する量含有していれば、長期(例えば10年以上)に渡って変色防止効果を得ることができる。

【0030】

本発明に用いる「光反射粒子」としては、酸化チタン、チタン酸鉛、チタン酸カリウム、~~酸化~~ジルコン、硫化亜鉛、酸化アンチモン、酸化亜鉛などが挙げることができるが、耐変色性を効率よく向上させるためには屈折率の高い酸化チタン(屈折率2.76)を配合することが特に好ましい。

光反射粒子の配合量としては、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物と、珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物との合計量100質量部に対して0.1～5質量部配合することが好ましく、0.5～2質量部配合することがより好ましい。0.1～5質量部配合すれば、耐変色性の改良効果を得ることができ、しかも着色性を妨げることもない。

また、「珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物」との関係では、「珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物」100質量部に対して0.1～15質量部配合することが好ましく、1～10質量部配合することがより好ましい。

【0031】

(その他の成分)

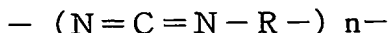
本発明の射出成形体には、上記のほか、必要に応じて、着色剤、加水分解抑制剤、その他の添加物を配合することができる。

【0032】

「着色剤」としては、アンサンスロン、アンスラキノン、アンスラピリミシン、イソイントリノン、インダンスロン、カーボンブラック、キナクリドン、キノフタロン、酸化チタン、酸化鉄、チオインシゴ、酸化二鉄亜鉛、ジオキサジン、ジケトピロロピロール、ナフトール、 β ナフトール、二酸化チタン、ピラズロン、フタロシアニン、ペンスイミダズロン、ペリレンなどが挙げられる。

【0033】

「加水分解抑制剤」としては、カルボジイミド化合物などを配合することができる。カルボジイミド化合物は、下記一般式の基本構造を有するものが挙げることができる。



なお、上記式において、 n は1以上の整数を示す。Rはその他の有機系結合単位を示す。これらのカルボジイミド化合物は、Rの部分が、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれかでもよい。また、 n は通常1～50の間で適宜設定すればよい。

【0034】

加水分解抑制剤の具体例としては、ビス(ジプロピルフェニル)カルボジイミド、ポリ(4, 4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等、及び、これらの単量体が挙げることができる。該カルボジイミド化合物は、単独、または、2種以上組み合わせる用いることができる。

カルボジイミド化合物の配合量は、射出成形体を形成する樹脂100質量部に対して0.1～5質量部、中でも0.5～3質量部添加するのが好ましい。0.1～5質量部の範囲内で配合すれば、耐加水分解性改良効果を得ることができ、しかもカルボジイミド化合物のブリードアウトによる成形体の外観不良や、可塑化による機械物性の低下も起こり難い。

なお、カルボジイミド化合物は窒素を含んでいることもあって、カルボジイミド化合物を加えると乳酸系樹脂は更に黄変し易くなる。しかし、上述したように、その場合でも屈折率2.7以上の粒子(例えば二酸化チタン)を配合することにより変色防止効果を得ることができる。

【0035】

さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、滑剤、核剤、可塑剤等の添加剤を処方することができる。

【0036】

(製造方法)

次に、本発明における射出成形体の成形方法について説明する。

【0037】

まず、それぞれ所定量の乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物と、珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物と、光反射粒子と、添加剤等を、同一の射出成形機にそれぞれの原料を投入して混合する。具体的には、射出成型機を用いて原料を直接混合して射出成形する方法や、或いは、ドライブレンドした原料を二軸押出機を用いてストランド形状に押出してペレットを作成した後、再度射出成形機を用いて射出成形体を作成する方法などを採用することができる。いずれの方法においても、原料の分解による分子量の低下を考慮する必要があるため、均一に混合させるためには後者を選択することが好ましい。例えば、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂成分を十分に乾燥して水分を除去した後、二軸押出機を用いて熔融混合し、ストランド形状に押出してペレットを作成すればよい。

この際、溶融押出温度に関しては、L-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変わること、芳香族脂肪族ポリエステルとの混合の割合によって混合樹脂の融点が変わること等を考慮して適宜設定することが好ましい。実際には100～250℃の温度範囲が通常選択される。

【0038】

上記方法にて作成したペレットは、十分に乾燥して水分を除去した後、以下の方法で射出成形を行えばよい。

【0039】

射出成形の方法は、特に限定されないが、代表的には熱可塑性樹脂用の一般射出成形法、ガスアシスト成形法及び射出圧縮成形法等の射出成形法を採用すればよい。その他目的に合わせて、上記の方法以外でインモールド成形法、ガスプレス成形法、2色成形法、サンドイッチ成形法、PUSH-PULL、SCORIM等を採用することもできる。

【0040】

射出成形装置は、一般射出成形機、ガスアシスト成形機及び射出圧縮成形機等と、これらに用いられる成形用金型、その付帯機器、金型温度制御装置、原料乾燥装置等とから構成されるが、このような構成のものに限定するものではない。

成形条件は射出シリンダー内での樹脂の熱分解を避けるため、溶融樹脂温度を170℃～210℃の範囲で成形することが好ましい。

【0041】

射出成形体を非晶状態で得る場合は、成形サイクル（型閉～射出～保圧～冷却～型開～取出）の冷却時間を短くする点から金型温度はできるだけ低温とするのが好ましい。一般的には15℃～55℃で、チラーを用いることも望ましい。しかし、後結晶化時の成形体の収縮及び反り、変形を抑える点では20～40℃の範囲とすることが有利である。

【0042】

金型内で結晶化させるためには、加熱した金型内に溶融樹脂を充填した後、一定時間金型内で保持するのが好ましい。

金型温度としては、60℃～130℃、特に70℃～90℃とするのが好ましい。60℃～130℃の範囲であれば、結晶化に長時間を要することも、サイクルが長くなり過ぎることもないし、リリース時に変形を生じることもない。

【0043】

また、射出成形によって得られた成形品の耐熱性をさらに向上させるために、熱処理により結晶化を行うことが有効である。

熱処理温度は、60～130℃の範囲が好ましく、70～90℃の範囲がより好ましい。熱処理温度が60℃以上であれば、成型工程において結晶化が進行し、かつ成形体の冷却時において変形や収縮を生じることもない。

加熱時間は、組成、及び熱処理温度によって適宜決められるが、例えば70℃の場合は15分～5時間熱処理を行うのが好ましい。また、130℃の場合は10秒～30分熱処理を行うのが好ましい。

結晶化の方法としては、事前に温度の上げられた金型に射出成形し、金型内で結晶化させる方法や、射出成形後に金型の温度を上げ金型内で結晶化させる方法、或いは射出成形体を非晶状態で金型から取り出した後、熱風、蒸気、温水、遠赤外線ヒーター、IHヒーターなどで結晶化させる方法などを挙げることができる。この時、射出成形体を固定しなくてもよいが、成形体の変形を防止するために、金型、樹脂型などで固定することが好ましい。また、生産性を考慮に入れて、梱包した状態で熱処理を行うこともできる。

【0044】

本発明の射出成形体は優れた耐変色性、着色性を有するため、建材、家電製品、自動車部品、その他一般成形品として使用することができる。

【実施例】

【0045】

以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。

【0046】

(評価方法)

実施例及び比較例は以下の方法で評価を行った。

【0047】

(1) 耐変色性

実施例及び比較例で得られた射出成形体を、スガ試験機社製サンシャインウェザーメーター S80 を用いて、ブラックパネル温度 63℃ での曝露試験を行い、50、100、200、500 時間暴露時における変色の度合いを評価した。評価基準は以下のとおりである。

【0048】

○: 変色なし

△: やや変色あり

×: 変色あり

この際、200 時間照射の時点で変色のないものを合格とした。

【0049】

(2) 着色性

各実施例及び比較例の割合でドライブレンドしたもの(乳酸系樹脂、珪酸化合物及び光反射粒子等)に、色見本(I. PANTONE 802C (ライトグリーン)、ロ. PANTONE 803C (イエロー)、ハ. PANTONE 804C (オレンジ))にできるだけ近づけるように量を調整しながら着色剤を加え、三菱重工製 40mmφ 小型同方向二軸押出機を用いて押出温度 190℃ でコンパウンドし、ペレット形状にした。

得られたペレットを、東芝機械製射出成形機 IS50E (スクリー径 25mm) を用い、L100mm×W100mm×t3mm のプレート射出成形した。この時の成形条件は、シリンダー温度 195℃、金型温度 25℃、射出圧力 110MPa、射出時間 1.5sec、保圧力 80MPa、保持時間 3.0sec、背圧 10MPa、スクリー回転数 110rpm であった。

得られたプレート型射出成形体と色見本の色味を比較した。この際の判定基準は以下の通りである。

【0050】

○: 射出成形体と色見本の色味が一致

△: 射出成形体と色見本の色味がほぼ一致

×: 射出成形体と色見本の色味が不一致

なお、色見本イ. ~ハ. のうち○が2項目以上であるものを合格レベルとした。

【0051】

(実施例1)

乳酸系樹脂としてカーギル・ダウ社製 Nature Works 4031D (L-乳酸: D-乳酸 = 98.5 : 1.5、重量平均分子量 20 万)、珪酸化合物として日本タルク社製 ミクロエース L1 (タルク、主成分: 珪酸マグネシウム)、光反射粒子として酸化チタン (屈折率: 2.76) を用い、乳酸系樹脂 (Nature Works 4031D)、タルク (ミクロエース L1) 及び酸化チタンを質量比 80 : 20 : 0.5 の割合でドライブレンドした後、三菱重工製 40mmφ 小型同方向二軸押出機を用いて押出温度 190℃ でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを東芝機械製射出成形機 IS50E (スクリー径 25mm) を用い、L100mm×W100mm×t3mm のプレート射出成形した。この時の成形条件は、シリンダー温度 195℃、金型温度 25℃、射出圧力 110MPa、射出時間 1.5sec、保圧力 80MPa、保持時間 3.0sec、背圧 10MPa、スクリー回転数 110rpm であった。得られたプレート型射出成形体に関して耐変色性の評価を行った。また、上述のように着色性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0052】

(実施例2)

乳酸系樹脂 (NatureWorks 4031D)、タルク (マイクロエース L1) 及び酸化チタンを、質量比 80:20:1 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0053】

(実施例 3)

乳酸系樹脂 (NatureWorks 4031D)、タルク (マイクロエース L1) 及び酸化チタンを、質量比 80:20:3 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0054】

(実施例 4)

乳酸系樹脂 (NatureWorks 4031D)、タルク (マイクロエース L1) 及び酸化チタンを、質量比 90:10:1 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0055】

(実施例 5)

乳酸系樹脂 (NatureWorks 4031D)、タルク (マイクロエース L1) 及び酸化チタンを、質量比 70:30:1 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0056】

(実施例 6)

珪酸化合物として、クラレ社製クラライト W100 (マイカ、主成分: 珪酸アルミニウム) を用い、乳酸系樹脂 (NatureWorks 4031D)、マイカ (クラライト W100) 及び酸化チタンを、質量比 80:20:1 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0057】

(実施例 7)

珪酸化合物として、関西マテック社製 KAP-150 (ウォラストナイト、主成分: 珪酸カルシウム) を用い、乳酸系樹脂 (NatureWorks 4031D)、ウォラストナイト (KAP-150) 及び酸化チタンを、質量比 80:20:1 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0058】

(実施例 8)

乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとして、昭和高分子社製 BioNorel 1003 (ポリブチレンサクシネート、重量平均分子量: 20 万)、芳香族脂肪族ポリエステルとして、EASF 社製エコフレックス (テレフタル酸 24 モル%、アジピン酸 26 モル%、1,4-ブタンジオール 50 モル%、重量平均分子量 12 万) を用い、乳酸系樹脂 (NatureWorks 4031D)、脂肪族ポリエステル (BioNorel 1003)、芳香族脂肪族ポリエステル (エコフレックス)、タルク (マイクロエース L1) 及び酸化チタンを、質量比 80:20:10:10:1 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0059】

(実施例 9)

光反射粒子として、大塚化学社製 ティスモ D (チタン酸カリウム、屈折率: 2.68) を用い、乳酸系樹脂 (NatureWorks 4031D)、タルク (マイクロエース L1) 及びチタン酸カリウム (ティスモ D) を、質量比 80:20:1 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0060】

(実施例 10)

光反射粒子として、ナカライテスク社製硫化亜鉛（屈折率：2.40）を用い、乳酸系樹脂（NatureWorks 4031D）、タルク（マイクロエース L1）及び硫化亜鉛を、質量比 80：20：1 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0061】

(実施例 11)

光反射粒子として、ナカライテスク社製酸化亜鉛（屈折率：2.02）を用い、乳酸系樹脂（NatureWorks 4031D）、タルク（マイクロエース L1）及び酸化亜鉛を、質量比 80：20：1 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0062】

(比較例 1)

乳酸系樹脂（NatureWorks 4031D）及びタルク（マイクロエース L1）を、質量比 80：20 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0063】

(比較例 2)

乳酸系樹脂（NatureWorks 4031D）、タルク（マイクロエース L1）及び酸化チタンを、質量比 80：20：0.05 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0064】

(比較例 3)

乳酸系樹脂（NatureWorks 4031D）、タルク（マイクロエース L1）及び酸化チタンを、質量比 80：20：7 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0065】

(比較例 4)

乳酸系樹脂（NatureWorks 4031D）及びマイカ（クラライト W100）を、質量比 80：20 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0066】

(比較例 5)

乳酸系樹脂（NatureWorks 4031D）及びウォラストナイト（KAP-150）を、質量比 80：20 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0067】

(比較例 6)

乳酸系樹脂（NatureWorks 4031D）、脂肪族ポリエステル（バイオノーレ 1003）、芳香族脂肪族ポリエステル（エコフレックス）及びタルク（マイクロエース L1）を、質量比 50：30：10：10 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0068】

(比較例 7)

光反射粒子として硫酸バリウム（屈折率：1.65）を用い、乳酸系樹脂（NatureWorks 4031D）、タルク（マイクロエース L1）及び硫酸バリウムを、質量比 80：20：1 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0069】

(比較例 8)

乳酸系樹脂 (NatureWorks 4031D)、タルク (マイクロエース L1) 及び硫酸バリウムを、質量比 80:20:5 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で調色、プレート型射出成形体の作製、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0070】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
樹脂組成物	乳酸系樹脂	80	80	80	90	70	80	80	50	80	80	80
	脂肪族ポリエステル								30			
	芳香族脂肪族ポリエステル								10			
珪酸化合物	タルク	20	20	20	10	30			10	20	20	20
	マイカ						20					
	ウォラストナイト							20				
光反射粒子	酸化チタン (2.76)	0.5	1	3	1	1	1	1	1			
	チタン酸カリウム (2.68)									1		
	硫化亜鉛 (2.40)										1	
	酸化亜鉛 (2.02)											1
耐変色性	50時間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	100時間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	200時間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	500時間	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐変色性の判定		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
着色性	①	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
	②	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	③	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
着色性の判定		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
総合評価		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【0071】

【表 2】

		比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7	比較 例 8
樹脂相成物	乳酸系樹脂	80	80	80	80	80	50	80	80
	脂肪族ポリエステル	20	20	20			30		20
	芳香族脂肪族ポリエ ステル						10		
珪酸化合物	タルク						10	20	
	マイカ				20				
	ウォラストナイト					20			
光反射粒子	酸化チタン (2.76)		0.0 5	7					
	硫酸バリウム (1.65)							1	5
耐変色性	50時間	×	△	○	×	×	×	×	×
	100時間	×	×	○	×	×	×	×	×
	200時間	×	×	○	×	×	×	×	×
	500時間	×	×	○	×	×	×	×	×
耐変色性の判定		不 合 格	不 合 格	合 格	不 合 格	不 合 格	不 合 格	不 合 格	不 合 格
着色性	①	○	○	×	○	○	○	○	○
	②	○	○	×	○	○	○	○	○
	③	○	○	×	○	○	○	○	○
着色性の判定		合 格	合 格	不 合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格
総合評価		不 合 格	不 合 格	不 合 格	不 合 格	不 合 格	不 合 格	不 合 格	不 合 格

【0072】

表 1 から明らかなように、実施例 1～11 の射出成形体は耐変色性、着色性に優れた射出成形体であることがわかった。

一方、比較例 1、2、4～8 の射出成形体は、着色性には優れるが、耐変色性に劣ったものであった。また、比較例 3 の射出成形体は、耐変色性には優れるが、着色性に劣ったものであった。このように、比較例 1～8 の射出成形体では、耐変色性、着色性のいずれかにおいて、実用不可能なものであった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乳酸系樹脂製の射出成形体の寸歩安定性を高めるために、珪酸化合物等を配合すると乳酸系樹脂が変色し易くなるから、この変色を抑制する方法を提供する。

【解決手段】 乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物と、珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物とを含有する射出成形体において、前記樹脂組成物及び前記珪酸化合物等の合計量 100 質量部に対して、屈折率 2.0 以上の光反射粒子を 0.1～5 質量部配合することによって射出成形体の変色を効果的に防止することができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-297209
受付番号	50301375752
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成15年 8月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月21日

特願 2003-297209

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000006172]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名

三菱樹脂株式会社